

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-143981

(43)Date of publication of application : 26.05.2000

(51)Int.Cl.

C08L 79/08
C08L 63/00
// C09J163/00
C09J179/08

(21)Application number : 10-321209

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 12.11.1998

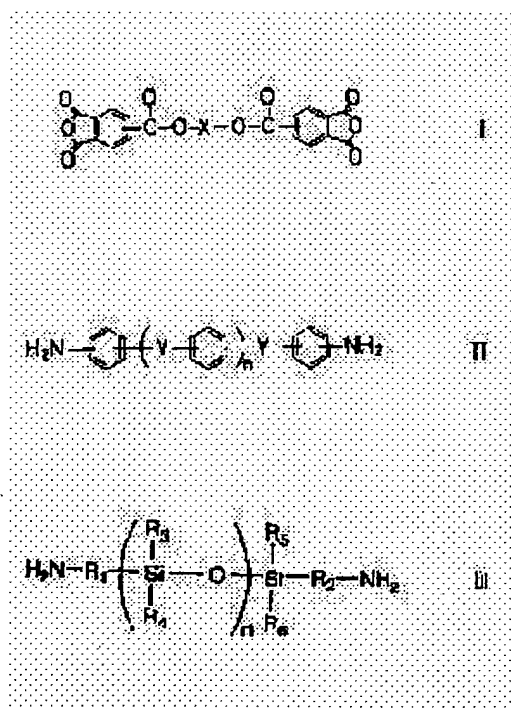
(72)Inventor : TSUJI HIROYUKI
FURUYA HIROYUKI

(54) RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition having low water absorption, solder heat resistance, heat resistance and adhesiveness, bondable especially at a low temperature by mixing a specific polyimide resin with an epoxy resin.

SOLUTION: This composition comprises (A) a polyimide resin obtained by reacting (i) an ester acid dianhydride of formula I (X is an aromatic ring- containing bifunctional group) with (ii) a diamine of formula II (Y is -SO₂, -O- or the like; m and n are each 1-10) and (iii) a siloxanediamine of formula III (R₁ and R₂ are each a bifunctional 1-4C aliphatic group or bifunctional aromatic group; R₃ to R₆ are each a monofunctional 1-4C aliphatic group or a monofunctional aromatic group) and (B) an epoxy resin. 3,3',4,4'-Ethylene glycol benzoate tetracarboxylic dianhydride, etc., are preferable as the component (i). For example, α,ω-bis(3-aminopropyl)polydimethylsiloxane, etc., may be cited as the component (iii). The ratio of the component (iii) to the whole diamine is preferably 1-30 mol%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-143981

(P2000-143981A)

(43) 公開日 平成12年 5 月 26 日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	B 4 J 0 0 2
63/00		63/00	A 4 J 0 4 0
// C 0 9 J 163/00		C 0 9 J 163/00	
179/08		179/08	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-321209	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
(22) 出願日	平成10年11月12日 (1998.11.12)	(72) 発明者	辻 宏之 滋賀県大津市比叡辻 2-1-1 鐘淵化学 工業株式会社滋賀工場内
		(72) 発明者	古谷 浩行 滋賀県大津市比叡辻 2-1-1 鐘淵化学 工業株式会社滋賀工場内
		(74) 代理人	100094248 弁理士 楠本 高義 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 低温で接着硬化でき、有機溶媒に可溶で、耐熱性および接着性に優れた樹脂組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 エステル酸二無水物と特定の構造を有するジアミンおよびシロキサンジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂とエポキシ樹脂とを含有する組成物を調製する。

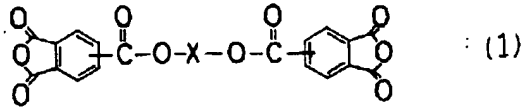
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)化1

【化1】

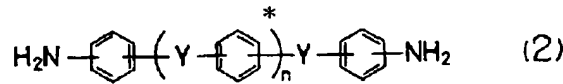


(1)

* (式中、Xは芳香環を含む二価の基を示す。) で表されるエステル酸二無水物；

一般式(2)化2

【化2】

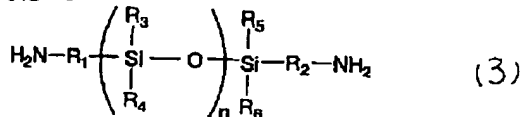


(2)

(式中、Yは、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、または結合であり、mおよびnは1以上10以下の整数である。) で表されるジアミン；および

一般式(3)化3

【化3】



(3)

(式中、R1 およびR2 は、二価の炭素数1乃至4の脂肪族基または二価の芳香族基であり、R3、R4、R5、およびR6 は、一価の炭素数1乃至4の脂肪族基または一価の芳香族基であり、nは1以上10以下の整数である。) で表されるシロキサンジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂と、エポキシ樹脂とを含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 前記シロキサンジアミンが、全ジアミンの1〜30モル%の割合を占めることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】 反応硬化後の吸水率が1.5%以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載する樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、比較的低温で接着硬化でき、有機溶媒に可溶で耐熱性及び接着性に優れた樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、フレキシブル印刷回路基板、TAB (Tape Automated bonding) 用テープ、複合リッドフレーム、積層材料等に用いられ得る耐熱性及び接着性に優れた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の高機能化、高性能化、小型化が進んでおり、それらに伴って用いられる電子部品に対する小型化、軽量化が求められてきている。そのため半導体素子パッケージ方法やそれらを実装する配線材料又は配線部品も、より高密度、高機能、かつ、高性能なものが求められるようになってきた。特に、半導体※50

※パッケージ、COL及びLOCパッケージ、MCM (Multi Chip Module) 等の高密度実装材料や多層FPC等のプリント配線板材料、さらには航空宇宙材料として好適に用いることのできる、良好な接着性を示す材料が求められている。

【0003】従来、半導体パッケージやその他実装材料において、良好な機械的特性や耐熱特性、絶縁特性を示す接着材料として、アクリル系、フェノール系、エポキシ系、ポリイミド系等の接着剤が知られている。

【0004】ところが、フェノール系及びエポキシ系の接着剤は、接着性は優れているが、柔軟性に劣る。柔軟性のあるアクリル系の接着剤は耐熱性が低いという問題が生じていた。

【0005】これらを解決するために、ポリイミドが用いられている。ポリイミドは、種々の有機ポリマーの中でも耐熱性に優れているため、宇宙、航空分野から電子通信分野まで幅広く用いられ、接着材料としても用いられている。しかし、耐熱性の高いポリイミド系接着剤は、接着するために300℃前後の高温と高圧力を要し、接着力もそれほど高いとはいえない。また、従来のポリイミド系接着剤は吸水率が高く、例えば、このポリイミド系接着剤を使用したリッドフレームを半田浴に浸漬する際、膨れ等を生じやすいといった問題を有していた。

【0006】

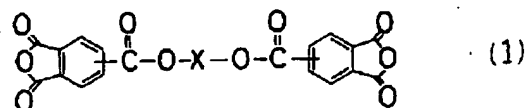
【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、上記問題を解決し、低吸水性、半田耐熱性、耐熱性および接着性に優れ、特に250℃以下の低温で接着可能な樹脂組成物を提供することを目的とし、鋭意研究を行った結果、本発明を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の樹脂組成物の要旨とするところは、一般式(1)化4

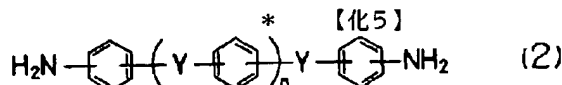
【0008】

【化4】



(1)

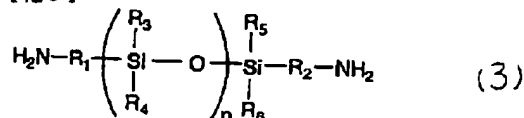
【0009】で表されるエステル酸二無水物；式(2)
化5



【0011】で表されるジアミン；および
一般式(3)化6

【0012】

【化6】



【0013】で表されるシロキサンジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂と、エポキシ樹脂とを含有することにある。

【0014】かかる樹脂組成物には、上記シロキサンジアミンが、全ジアミン成分の1～30モル%を占め得る。

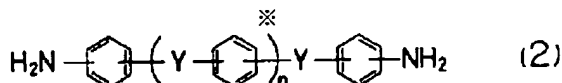
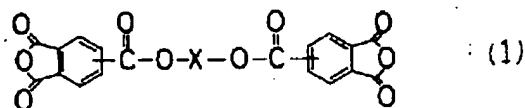
【0015】また、かかる樹脂組成物の反応硬化後の吸水率は、1.5%以下、好ましくは、1.3%以下、より好ましくは、1.0%以下であり得る。ここで、「樹脂組成物の反応硬化後」とは、例えば樹脂組成物をシート状に成形し、100℃で10分間、150℃で20分間乾燥させたのち、150℃で3時間加熱硬化させた後をいう。すなわち樹脂組成物中のエポキシ樹脂が硬化した状態である。

【0016】

【発明の実施の形態】一般式(1)化7

【0017】

【化7】



【0021】で表されるジアミンの好ましい例としては、式中、Yが、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、または結合であり、mおよびnが1以上10以下の整数であるような化合物が挙げられる。

【0022】また、一般式(2)において、複数個のYは同一または2種以上の置換基であり得る。また、各ベンゼン環の水素は、当業者の考え得る範囲内で、種々の置換基で適宜置換され得る。例えば、メチル基、エチル基、Br、Cl等のハロゲン基をあげることができる★

※【0018】(式中、Xは芳香環を含む二価の基を示す。)で表されるエステル酸二無水物を構成成分として含む本発明の樹脂組成物は、優れた低吸水性を有するため、半田耐熱性に優れた特性を有する。本発明に用いられるエステル酸二無水物の好ましい例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、3, 3', 4, 4'-エチレングリコールベンゾエートテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、1, 4-ナフタレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、1, 2-エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、1, 3-トリメチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、1, 4-テトラメチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、1, 5-ペンタメチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、1, 6-ヘキサメチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)が挙げられる。これらのうちの1種または2種以上を組み合わせて用い得る。

【0019】一般式(2)化8

【0020】

【化8】

30

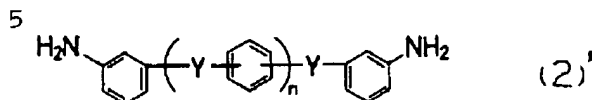
★が、これらの置換基に限定されない。

【0023】さらに、本発明者らは、一般式(2)で表されるジアミンのアミノ基がメタ位に結合していることにより、これを用いたポリイミド組成物の溶媒に対する溶解性が上がることを見出し、接着剤として用いる際に優れた有用性を示すことに着目した。

【0024】具体的には、ジアミンとして、一般式(2)において、特にアミノ基が一般式(2)'化9

【0025】

【化9】



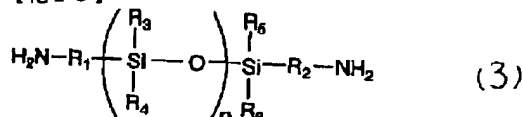
【0026】(式中、Yは-C(=O)-、-SO₂-、-O-、-S-、-(CH₂)_n-、-NHCO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-C(=O)O-、または結合を示す。m及びnは1以上5以下の整数である。)に示すように、メタ位についているのが好ましい。メタ位にアミノ基があることにより、生成されるポリイミドの有機溶媒への溶解性がより良好となり、加工性が優れる。

【0027】一般式(2)または一般式(2)'で表されるジアミンは、1種または2種以上混合して用いる。

【0028】次に、一般式(3)化10

【0029】

【化10】



【0030】で表されるシロキサンジアミンの好ましい例としては、式中、R₁ および R₂ が、二価の炭素数1乃至4の脂肪族基または二価の芳香族基であり、R₃、R₄、R₅、および R₆ が、一価の炭素数1乃至4の脂肪族基または一価の芳香族基であり、mおよびnが1以上10以下の整数であるような化合物が挙げられる。具体的には、α、ω-ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、ω、ω'-ビス(2-アミノエチル)ポリジメチルシロキサン、ω、ω'-ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、ω、ω'-ビス(4-アミノフェニル)ポリジメチルシロキサン、ω、ω'-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)ポリジメチルシロキサン、ω、ω'-ビス(3-アミノプロピル)ポリジフェニルシロキサン等が挙げられるが、これに限定されない。

【0031】本発明にかかる樹脂組成物に含まれるポリイミド樹脂は、その前駆体であるポリアミド酸重合体を脱水閉環して得られる。このポリアミド酸溶液は、上記一般式(1)で表されるエステル酸二無水物及び上記一般式(2)または(2)'で表される1種以上のジアミン成分、および上記一般式(3)で表されるシロキサンジアミンを、エステル酸二無水物と全ジアミン成分とが実質的に等モルになるように使用し、有機極性溶媒中で重合して得られる。

【0032】このときのそれぞれのジアミンの割合は特に限定されないが、全ジアミンに対するシロキサンジアミンの割合が、1~30モル%であることが好ましい。シロキサンジアミンを含む本発明の樹脂組成物は、低沸点溶媒に対する溶解性が上がり、接着剤として用いる際* 50

*に取扱いが容易である。シロキサンジアミンの割合が1モル%未満の場合、得られる樹脂組成物の低沸点溶媒に対する溶解性が劣り、30モル%より多いと得られる樹脂組成物の耐熱性が劣る。

【0033】このポリアミド酸またはポリイミドは、まず、アルゴン、窒素などの不活性雰囲気中において、一般式(2)および/または一般式(2)'で表される1種以上のジアミン、一般式(3)で表されるシロキサンジアミン、および一般式(1)で表されるエステル酸二無水物より選択される1種以上の酸二無水物を有機極性溶媒中に溶解または分散させて得られるポリアミド酸重合体より得られる。

【0034】各モノマーの添加順序は特に限定されず、酸二無水物を有機極性溶媒中に先に加えておき、ジアミン成分である上記一般式(2)及び/または一般式(2)'を添加し、さらにシロキサンジアミンを添加して、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよいし、ジアミン成分を有機極性溶媒中に先に適量加え、次に酸二無水物を加え、最後に残りのジアミン成分を加えて、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。この他にも、当業者には公知の様々な添加方法がある。

【0035】ポリアミド酸溶液の生成反応に用いられる有機極性溶剤としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-, p-, m-, またはp-クレゾール、キシノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどをあげることができる。さらに必要に応じて、これらの有機極性溶媒とキシレンあるいはトルエンなどの芳香族炭化水素とを組み合わせることもできる。

【0036】上記得られたポリアミド酸重合体を、熱的または化学的方法により、脱水閉環し、ポリイミド樹脂を得る。イミド化の方法としては、ポリアミド酸溶液を熱処理して脱水する熱的方法、脱水剤を用いて脱水する化学的方法のいずれも用いられる。

【0037】ポリアミド酸重合体を熱的に脱水閉環する方法では、溶液の溶媒を熱的に蒸発させてイミド化を進め、本発明のポリイミド樹脂を得ることもできるが、溶液状態で加熱脱水して、溶液状のポリイミド樹脂を得ることもできる。ポリアミド酸重合体を化学的に脱水閉環する方法では、溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒を加え有機溶媒を蒸発させ、加熱して乾燥させつつイミド化

を進め、本発明のポリイミド樹脂を得ることもでき、また、溶液状態で脱水剤及び触媒を加えてイミド化し、ポリイミド樹脂溶液を得ることもできる。有機溶媒の蒸発は、150℃以下の温度で約5分から90分の時間の範囲内で行うのが好ましい。また、イミド化のための加熱温度は常温以上約250℃以下の範囲内で適宜選択し、加熱方法は、徐々に行う方法を採用する方がよい。化学的方法による脱水剤としては、例えば、無水酢酸等の脂肪酸無水物、および芳香族酸無水物があげられる。また、触媒としては、トリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミン類、ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミン類、ピリジン、イソキノリン等の複素環第3級アミン類などがあげられる。

【0038】このうち、化学的方法によると、上記加熱温度を低温にすることができ、イミド化に要する時間も短縮され、生成するポリイミドの伸び、あるいは引っ張り強度等の機械特性も良好となり好ましい。熱的方法および化学的方法との併用も用い得る。

【0039】このようにして得られたポリイミド樹脂は、低吸水性を有し、またガラス転移温度が比較的低温であるため、低吸水性及び低温接着を可能とする優れた接着剤材料となり得る。本発明の樹脂組成物は、このような優れたポリイミド樹脂を含む為、硬化後において、1.5%以下、好ましくは1.3%以下、特に好ましくは1.0%以下という優れた低吸水性が発現され得る。

【0040】本発明にかかる樹脂組成物は、さらにエポキシ樹脂を含んでいる為、ポリイミドの有する優れた耐熱性及び低吸水性等の特性に、さらに良好な接着性が付与されている。

【0041】本発明に使用されるエポキシ樹脂としては、ビスフェノール系エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール系エポキシ樹脂、フェノールノボラック系エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック系エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック系エポキシ樹脂、ポリフェノール系エポキシ樹脂、ポリグリコール系エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、クレゾールノボラック系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、エポキシ変性ポリシロキサン等が用いることができる。

【0042】エポキシ樹脂の混合割合は、ポリイミド100重量部に対して1〜50重量部、好ましくは5〜30重量部加えるのが望ましい。少なすぎると接着強度が低く、多すぎると柔軟性、耐熱性に劣るものとなる。

【0043】本発明の樹脂組成物には、さらに、吸水性、耐熱性、接着性等の向上の為に必要に応じて、酸二無水物系、アミン系、イミダゾール系等の一般に用いられるエポキシ硬化剤、促進剤や種々のカップリング剤を併用し得る。また、エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂、フェノール樹脂、シアナート樹脂等をさらに加えて、本

発明の樹脂組成物を得ることもできる。

【0044】本発明の樹脂組成物は、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ硬化剤、およびその他の成分を均一に攪拌混合することによって得られる。このとき、ポリイミド溶液にそのままエポキシ化合物、エポキシ硬化剤、およびその他の成分を添加し、樹脂組成物溶液とし得る。あるいは、ポリイミド溶液に低沸点溶媒を添加して、さらにエポキシ樹脂、エポキシ硬化剤等を加えて、攪拌混合し、本発明の樹脂組成物を調製し得る。この他に、ポリアミド酸の重合に用いた溶媒を良く溶かすが、ポリイミドが溶解しにくい貧溶媒中に、ポリイミド溶液を投入してポリイミド樹脂を析出させて未反応モノマーを取り除いて精製し、乾燥して固形のポリイミド樹脂としてから、適宜、本発明の樹脂組成物とすることもできる。貧溶媒としては、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、メチルセロソルブ、メチルエチルケトン等が例として挙げられるが、これに限定されない。

【0045】また、この場合、特に限定されないが、このようにして得られた精製ポリイミド樹脂を、他のエポキシ樹脂等と共に再び有機溶媒に溶解し、汙過精製ワニスの状態とすることもできる。このとき使用される有機溶媒は、特に限定されず、当業者に公知のいずれの有機溶媒でも使用できる。本発明のポリイミド樹脂は、その組成に起因して、低沸点溶媒に容易に溶解する為、有機溶媒として、低沸点有機溶媒を使用し得る。

【0046】ここで、低沸点有機溶媒とは、沸点が200℃以下の溶媒をいい、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン等が例示される。

【0047】従来のポリイミド系接着剤は、銅箔等の金属およびポリイミド等の樹脂フィルムに対して接着性が十分でなく、またエポキシ樹脂との混合は、その難溶性より困難であったが、本発明にかかる樹脂組成物は、銅箔等の金属箔やポリイミドフィルムとの接着性が良好であり、またその有機溶媒に対する溶解性が良好であるという特性をも併せ持ち、使用に際し加工性に優れる。本発明の樹脂組成物は、特に接着剤としての使用に適し、その具体的な使用態様は、当業者が実施しうる範囲内で種々の方法があるが、例えば、あらかじめシート状に成形しておき、シート状接着剤として用い得る。また、本発明の樹脂組成物は、ガラス布、ガラスマット、芳香族ポリアミド繊維布、芳香族ポリアミド繊維マット等にワニスとして含浸し、樹脂を半硬化させ、繊維強化型のシート状接着剤として用いることも可能である。

【0048】さらに、本発明の樹脂組成物は、ワニスとしてそのまま用いることもできる。具体的にはフィルム片面もしくは両面に、本発明の樹脂組成物を溶解したワニスを塗布、乾燥し、銅箔・アルミ箔、42合金箔等の金属箔や別のフィルム、印刷回路基板等を加熱加圧し

て接着しても良い。この場合のフィルムの種類は特に限定されず、例えばポリイミドフィルムおよびポリエチレンフィルムなどが挙げられる。また、この場合の接着条件としては、接着硬化するために必要十分である接着条件であればよく、具体的には加熱温度150℃～250℃、圧力0.1～10MPaで加熱時間5～20分程度の条件で加熱加圧することが好ましい。

【0049】上記のようにして得られる本発明にかかる樹脂組成物は、電子機器、特にフレキシブル印刷回路基板、TAB用テープ、複合リードフレーム、積層材料等に好適に用いられ得る特性を有する。すなわち、具体的には、反応硬化後の吸水率が、1、5%以下、好ましくは、1、3%以下、特に好ましくは、1、0%以下という優れた低吸水性を示し、また半田耐熱性に優れ、かつ耐熱性、接着性ともに優れており、接着剤として使用する際約250℃以下の温度で接着可能である。

【0050】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、これら実施例は、本発明を説明するものであり、限定するためのものではない。当業者は、本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、及び改変を行い得る。

【0051】（実施例1）容量500mlのガラス製フラスコに、ジメチルホルムアミド（以下、DMFという。）280gに3、3'-ビス（アミノフェノキシフェニル）プロパン（メタ型：以下、BAPP-Mという。）0.1338molおよび α 、 ω -ビス（3-アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン（APPS）0.01487molを仕込み窒素雰囲気下で攪拌溶解する。さらに、溶液を氷水で冷却しつつ、かつフラスコ内の雰囲気窒素置換しながら、2，2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパングベンゾエート-3，3'，4，4'-テトラカルボン酸二無水物（以下、ESDAという。）0.1487molを粘度に注目しながら徐々に添加した。粘度が1000poiseに達したところでESDAの添加をやめポリアミド酸重合体溶液を得た。

【0052】このポリアミド酸溶液にDMF150g、 β -ピコリン35g、無水酢酸60gを加え1時間攪拌した後、さらに100℃下で1時間攪拌し、イミド化させた。その後、高速で攪拌したメタノール中にこの溶液を少しずつ垂らした。メタノール中に析出した糸状のポリイミドを100℃で30分乾燥後、ミキサーで粉砕し、メタノールでソックスレー洗浄を行い、100℃で2時間乾燥させ、ポリイミド粉末を得た。

【0053】このようにして得られたポリイミド粉末を20g、ビスフェノールA系のエポキシ樹脂であるエビコート828（油化シェル社製）を5g、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.015gを83gのテトラヒドロフラン（以下、THFという）に溶解して混合し、ワニスを得た。得られたワニスをガラス板上に流延

し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄棒に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25 μ mのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アビカル50AH、鐘淵化学工業社製）と25 μ mの銅箔で挟み込み、温度200℃、圧力3MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

【0054】（実施例2）実施例1で得たワニスを、ポリイミドフィルム（アビカル50AH、鐘淵化学工業社製）上に塗布して、100℃で10分、さらに150℃で20分加熱乾燥させ厚み25 μ mの接着剤層を形成した。得られた接着剤層付き片面ポリイミドフィルムと25 μ m銅箔を温度200℃、圧力3MPaで20分間加熱し、銅張フレキシブル積層板を得た。

【0055】（実施例3）実施例1で得たポリイミド粉末20gおよびグリシジルアミン型エポキシ樹脂のTE TRAD-C（三菱瓦斯化学社製）5gを83gのTHFに溶解してワニスを得た。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄棒に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25 μ mのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アビカル50AH、鐘淵化学工業社製）と25 μ mの銅箔で挟み込み、温度200℃、圧力3MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

【0056】（比較例1）容量500mlのガラス製フラスコにジメチルホルムアミド（DMF）280gにBAPP-M0.1487molを仕込み、窒素雰囲気下で攪拌溶解した。さらに溶液を氷水で冷やしつつ、かつフラスコ内の雰囲気窒素置換しながら攪拌し、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（以下、BTDAという）0.1487molを粘度に注目しながら徐々に添加した。粘度が1000poiseに達したところでBTDAの添加をやめポリアミド酸重合体溶液を得た。

【0057】このポリアミド酸溶液にDMF150g、 β -ピコリン35g、無水酢酸60gを加え1時間攪拌した後、さらに100℃下で1時間攪拌し、イミド化させた。その後、高速で攪拌したメタノール中にこの溶液を少しずつ垂らした。メタノール中に析出した糸状のポリイミドを100℃で30分乾燥後、ミキサーで粉砕し、メタノールでソックスレー洗浄を行い、100℃で2時間乾燥させ、ポリイミド粉末を得た。

【0058】このようにして得られたポリイミド粉末を20g、エビコート828（油化シェル社製）を5g、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.015gを83gのTHFに溶解してワニスを得た。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄棒に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25 μ mのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アビカル50AH、鐘淵化学工業社製）と25 μ mの銅箔で挟み込み、温度200

℃、圧力3MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

【0059】(比較例2) 容量500mlのガラス製フラスコにジメチルホルムアミド(DMF)280gに3,3'-ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン(以下、BAPP-Mという)0.1487molを仕込み窒素雰囲気下で攪拌溶解する。さらに溶液を氷水で冷やしつ、かつフラスコ内の雰囲気窒素を置換しながら攪拌しながら2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物(以下、ESDAという)0.1487molを粘度に注目しながら徐々に添加した。粘度が1000poiseに達したところでESDAの添加をやめポリアミド酸重合体溶液を得た。

【0060】このポリアミド酸溶液にDMF150g、β-ピコリン35g、無水酢酸60gを加え1時間攪拌した後、さらに100℃で1時間攪拌し、イミド化させた。その後、高速で攪拌したメタノール中にこの溶液を少しづつ垂らした。メタノール中に析出した糸状のポリイミドを100℃で30分乾燥後、ミキサーで粉碎し、メタノールでソックスレー洗浄を行い、100℃で2時間乾燥させ、ポリイミド粉末を得た。

【0061】上記で得たポリイミド粉末20gをTHF83gに溶解させようと試みたところ、沈澱してしまい溶解させることができなかった。

【0062】(比較例3) 実施例1で得たポリイミド粉*

	THF溶解性	引き剥し強度(N/cm)		半田耐熱性	吸水率(%)
		20℃	150℃		
実施例1	○	1.0	0.7	○	0.5
実施例2	○	1.0	0.7	○	0.5
実施例3	○	1.2	0.8	○	0.6
比較例1	○	1.0	0.7	×	1.8
比較例2	×	—	—	—	—
比較例3	○	0.2	0.1	○	0.4
比較例4	○	1.2	0.1	×	2

【0066】なお、引き剥し強度は、JISC 6481に準拠した。また、半田耐熱性は、260℃半田浴に10秒浸漬したときの外観評価が、膨れがなく良好のものを○とした。

【0067】また、吸水率は、ASTM D570に基づいた測定により算出した。フィルム状の組成物、例えば実施例1でいうところの厚み25μmの組成物のシートを、150℃で3時間加熱して硬化させた組成物シートを得た。このような硬化後のシートをさらに、150℃で30分間乾燥させたものの重量をW₁とし、24時間蒸留水に浸したあと表面を拭き取ったものの重量をW₂とし、下記式により算出した。

【0068】

*末20gを83gのTHFに溶解してワニスを得た。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄棒に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25μmのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム(アビカル50AH、鐘淵化学工業社製)と25μmの銅箔で挟み込み、温度200℃、圧力3MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

【0063】(比較例4) プラタボンドM1276(共重合ナイロン、日本リルサン社製)を10g、エビコート828(油化シェル社製)を20g、ジアミノフェニルサルフォンを1gを83gのDMFに溶解してワニスを得た。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄棒に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25μmのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム(アビカル50AH、鐘淵化学工業社製)と25μmの銅箔で挟み込み、温度200℃、圧力3MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

【0064】以上の各実施例及び比較例で得られたフレキシブル銅張積層板について引き剥し強度、半田耐熱性を評価した。また、各接着シートの吸水率も併せて評価した。その結果を表1に示す。

【0065】

【表1】

$$\text{※吸水率}(\%) = (W_2 - W_1) \div W_1 \times 100$$

【0069】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、接着剤として使用するとき200℃程度の温度で接着できる。すなわち、従来の耐熱接着剤と異なり、接着に高温を要せず、ポリイミドフィルムに対しても高い接着力を示し、高温まで高い接着力を保持する。また、低沸点の溶媒に溶解するため接着剤としての取り扱い性に優れる。例えば本発明の樹脂組成物をシート状物に加工する際、低温で溶媒を除去できる為、高温時に起こり得るエポキシ樹脂の反応が抑えられ、接着性の低下が防止できる。さらに低吸水率であるため、半田浴に浸漬する際の膨れ等を生じない半田耐熱性を有する。

※

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CD022 CD042 CD052 CD062
CD072 CD122 CD132 CD202
CM041 CP052 GQ05
4J040 EC001 EC002 EH031 EH032
LA07 LA08 NA19 NA20

* NOTICES *

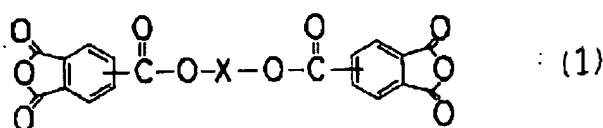
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

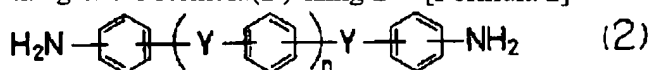
CLAIMS

[Claim(s)]

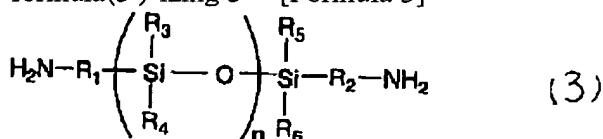
[Claim 1] the general-formula(1)-izing 1 -- [Formula 1]



(X shows the radical of the bivalence containing a ring among a formula.) Ester acid 2 anhydride expressed; the general-formula(2)-izing 2 -- [Formula 2]



the inside of a formula, and Y -C(=O)-, -SO2-, -O-, -S-, and -(CH2) m- it is NHCO-, -C(CH3)2-, -C(CF3)2-, -C(=O) O-, or association, and m and n are or more 1 ten or less integers. diamine; expressed and the general-formula(3)-izing 3 -- [Formula 3]



(R1 and R2 are the carbon number 1 of bivalence thru/or the aliphatic series radical of 4, or the aromatic series radical of bivalence among a formula. R3, R4, R5, and R6) it is the carbon number 1 of monovalence thru/or the aliphatic series radical of 4, or the aromatic series radical of monovalence, and n is or more 1 ten or less integer. The resin constituent characterized by containing the polyimide resin which the siloxane diamine expressed is made to react and is obtained, and an epoxy resin.

[Claim 2] The resin constituent according to claim 1 with which said siloxane diamine is characterized by accounting for 1-30-mol % of the rate of all diamines.

[Claim 3] The resin constituent indicated to claim 1 or claim 2 characterized by the water absorption after reaction hardening being 1.5% or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention can carry out adhesion hardening at low temperature comparatively, is meltable to an organic solvent and relates to the resin constituent excellent in thermal resistance and an adhesive property. It is related with the resin constituent which was excellent in the thermal resistance and the adhesive property which may be used for the tape for a flexible printed circuit board and TAB (Tape Automated bonding), a compound leadframe, the charge of a laminated wood, etc. in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, advanced features of electronic equipment, high-performance-izing, and a miniaturization are progressing, and the miniaturization to the electronic parts used in connection with them and lightweight-ization have been called for. Therefore, high density, high efficiency, and a highly efficient thing have come to be called for more also for the wiring material or wiring components which mount the semiconductor device package approach and them. especially -- a semiconductor package, COL and a LOC package, and MCM (Multi Chip Module) etc. -- printed wired board ingredients, such as a high-density-assembly ingredient and Multilayer FPC, and the ingredient which can be further used suitably as an aerospace ingredient and in which a good adhesive property is shown are called for.

[0003] Conventionally, adhesives, such as acrylic, a phenol system, an epoxy system, and a polyimide system, are known as a semiconductor package or a charge of a binder which shows [in / in addition to this / a mounting ingredient] a good mechanical property, and a heat-resistant property and an insulating property.

[0004] However, an adhesive property is inferior to flexibility in them, although the adhesives of a phenol system and an epoxy system are excellent. The problem that thermal resistance was low had produced supplied acrylic adhesives.

[0005] Polyimide is used in order to solve these. Since it excels in thermal resistance also in various organic polymers, from space and the aeronautical-navigation field to the electronic communication link field, polyimide is used broadly and used also as a charge of a binder. However, heat-resistant high polyimide system adhesives require the elevated temperature around 300 degrees C, and the high-pressure force, in order to paste up, and adhesive strength cannot say them with it being so high, either. Moreover, the conventional polyimide system adhesives had high water absorption, for example, when they were immersed in a solder bath in the leadframe which used these polyimide system adhesives, they had the problem of being easy to produce bulging etc.

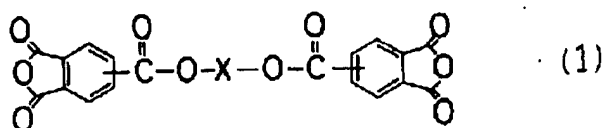
[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, this invention persons solved the above-mentioned problem, were excellent in low water absorption, solder thermal resistance, thermal resistance, and an adhesive property, and as a result of inquiring wholeheartedly for the purpose of offering the resin constituent which can be especially pasted up at low temperature 250 degrees C or less, they came to complete this invention.

[0007]

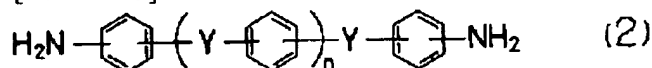
[Means for Solving the Problem] The place made into the summary of the resin constituent of this invention is the general formula(1)-ization 4 [0008].

[Formula 4]



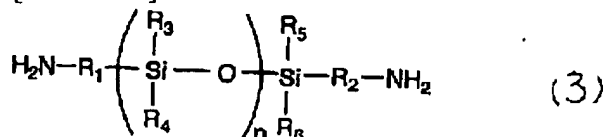
[0009] Ester acid 2 anhydride come out of and expressed; formula(2)-izing 5 [0010]

[Formula 5]



[0011] Diamine; come out of and expressed, and general-formula(3)-izing 6 [0012]

[Formula 6]



[0013] It is in containing the polyimide resin which come out, and the siloxane diamine expressed is made to react, and is obtained, and an epoxy resin.

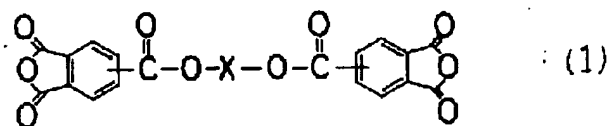
[0014] In this resin constituent, the above-mentioned siloxane diamine can occupy 1-30-mol% of all diamine components.

[0015] Moreover, the water absorption after reaction hardening of this resin constituent may be 1.0% or less more preferably 1.3% or less 1.5% or less. Here, "the reaction hardening back of a resin constituent" fabricates for example, a resin constituent in the shape of a sheet, and after making it dry for 20 minutes at 150 degrees C for 10 minutes by 100 degrees C, and carrying out heat hardening at 150 degrees C for 3 hours, it says. Namely, it is in the condition which the epoxy resin in a resin constituent hardened.

[0016]

[Embodiment of the Invention] General-formula(1)-izing 7 [0017]

[Formula 7]



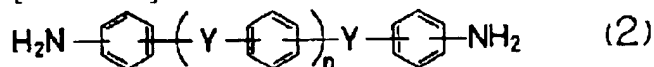
[0018] (-- X shows the radical of the bivalence containing a ring among a formula.) -- since the resin constituent of this invention which contains ester acid 2 anhydride expressed as a constituent has the outstanding low water absorption, it has the property excellent in solder thermal resistance. As a desirable example of ester acid 2 anhydride used for this invention 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl)

PUROPANJIBENZOETO -3, 3', 4, 4'-tetracarboxylic dianhydride, p-phenylene screw (trimellitic acid monoester acid anhydride), 3, 3', 4, 4'-ethylene glycol benzoate tetracarboxylic dianhydride, A 4 and 4'-biphenylene screw (trimellitic acid monoester acid anhydride), 1, 4-naphthalene screw (trimellitic acid monoester acid anhydride), 1, 2-ethylene screw (trimellitic acid monoester acid anhydride), 1, 3-trimethylene screw (trimellitic acid monoester acid anhydride), 1, 4-tetra-methylenebis (trimellitic acid monoester acid anhydride), 1, 5-pentamethylene screw (trimellitic acid monoester acid anhydride), 1, and 6-hexa

methylenebis (trimellitic acid monoester acid anhydride) is mentioned. It can use combining 1 of sorts of these, and two sorts or more.

[0019] General-formula(2)-izing 8 [0020]

[Formula 8]



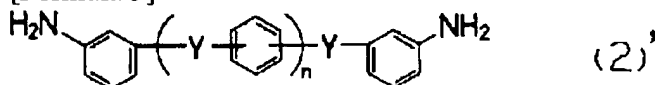
[0021] Come out and Y among a formula as a desirable example of diamine expressed -C(=O)-, - It is SO₂-, -O-, -S-, -(CH₂) m-, -NHCO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -C(=O) O-, or association, and a compound [as / m and whose n are or more 1 ten or less integers] is mentioned.

[0022] Moreover, in a general formula (2), two or more Y may be the same or two or more sorts of substituents. Moreover, the hydrogen of each benzene ring may be suitably permuted by various substituents within limits which this contractor can consider. For example, although halogen radicals, such as a methyl group, an ethyl group, and Br, Cl, can be raised, it is not limited to these substituents.

[0023] Furthermore, this invention persons noted that the usefulness which was excellent when using as a header and adhesives that the solubility over the solvent of the polyimide constituent using this goes up was shown, when the amino group of the diamine expressed with a general formula (2) had combined with the meta position.

[0024] As diamine, it sets to a general formula (2) and, specifically, especially the amino group is the general formula (2) 'ization 9 [0025].

[Formula 9]

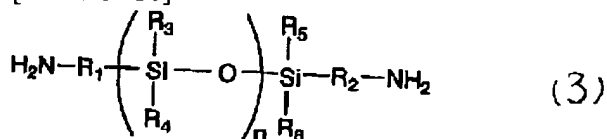


[0026] (Y shows -C(=O)-, -SO₂-, -O-, -S-, -(CH₂) m-, -NHCO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -C(=O) O-, or association among a formula.) m and n are or more 1 five or less integers. It is desirable to take the post of the meta position so that it may be shown. When the amino group is in the meta position, the solubility to the organic solvent of the polyimide generated becomes better, and workability is excellent.

[0027] the diamine expressed with general formula (2) or general formula (2)' -- one sort -- or two or more sorts are mixed and it can use.

[0028] Next, general-formula(3)-izing 10 [0029]

[Formula 10]



[0030] As a desirable example of siloxane diamine come out of and expressed, it is the inside of a formula, and R₁. And R₂ It is the carbon number 1 of bivalence thru/or the aliphatic series radical of 4, or the aromatic series radical of bivalence, and is R₃, R₄, R₅, and R₆. It is the carbon number 1 of monovalence thru/or the aliphatic series radical of 4, or the aromatic series radical of monovalence, and a compound [as / m and whose n are or more 1 ten or less integers] is mentioned. Specifically alpha, omega-bis(3-aminopropyl) poly dimethylsiloxane, - bis(2-aminoethyl) poly dimethylsiloxane, and omega'omega, omega'-bis(3-aminopropyl) poly dimethylsiloxane, [omega, and] Although a - bis(4-friend no 3-methylphenyl) poly dimethylsiloxane, and omega'omega, omega'-bis(3-aminopropyl) poly diphenyl siloxane etc. is mentioned, it is not limited to this. [omega and omega'-bis(4-aminophenyl) poly dimethylsiloxane, omega, and]

[0031] The polyimide resin contained in the resin constituent concerning this invention carries out the dehydration ring closure of the polyamide acid polymer which is the precursor, and is obtained. The siloxane

diamine expressed with one or more sorts expressed with ester acid 2 anhydride and the above-mentioned general formula (2), or (2)' expressed with the above-mentioned general formula (1) of diamine components and the above-mentioned general formulas (3) is used for this polyamide acid solution so that ester acid 2 anhydride and all diamine components may become equimolar substantially, in an organic polar solvent, the polymerization of it is carried out and it is obtained.

[0032] Although especially the rate of each diamine at this time is not limited, it is desirable that it is [of the siloxane diamine to all diamines] 1-30-mol % comparatively. In case the solubility over a low-boiling point solvent goes up and the resin constituent of this invention containing siloxane diamine is used as adhesives, it is easy handling. When the rate of siloxane diamine is less than [1 mol %], the solubility over the low-boiling point solvent of the resin constituent obtained is inferior, and the thermal resistance of the resin constituent which will be obtained if [than 30 mol %] more is inferior.

[0033] This polyamide acid or polyimide is obtained from the polyamide acid polymer which is made to dissolve or diffuse one or more sorts of acid 2 anhydrides first chosen from one or more sorts of diamines expressed with general formula (2) and/or general formula (2)' in the inert atmosphere of an argon, nitrogen, etc., the siloxane diamine expressed with a general formula (3), and ester acid 2 anhydride expressed with a general formula (1) in an organic polar solvent, and is obtained.

[0034] Especially the addition sequence of each monomer is not limited, but adds acid 2 anhydride previously into the organic polar solvent, adds above-mentioned general formula (2) and/or general formula (2)' which is a diamine component, and adds siloxane diamine further. good also as a solution of a polyamide acid polymer -- carrying out -- a diamine component -- the inside of an organic polar solvent -- previously -- optimum dose **** and a degree -- acid 2 anhydride -- adding -- the diamine component of the remainder [last] -- in addition, it is good also as a solution of a polyamide acid polymer. In addition, the well-known various addition approaches are in this contractor.

[0035] As organic polar solvents used for the generation reaction of a polyamide acid solution For example, sulfoxide system solvents, such as dimethyl sulfoxide and diethyl sulfoxide, Formamide system solvents, such as N,N-dimethylformamide, N, and N-diethyl formamide, Acetamide system solvents, such as N,N-dimethylacetamide, N, and N-diethyl acetamide, Pyrrolidone system solvents, such as a N-methyl-2-pyrrolidone, a phenol, Phenol system solvents, such as o-, p-, m- or p-cresol, KISHINORU, a halogenation phenol, and a catechol, or hexamethylphosphoramide, gamma-butyrolactone, etc. can be raised. Furthermore, it can also use combining aromatic hydrocarbon, such as these organic polar solvents and xylenes, or toluene, if needed.

[0036] The dehydration ring closure of the polyamide acid polymer obtained the account of a top is carried out by the thermal or chemical approach, and polyimide resin is obtained. All of the chemical approach which dehydrates using the thermal approach and dehydrating agent which heat-treat a polyamide acid solution and are dehydrated as the approach of imide-izing are used.

[0037] Although the solvent of a solution can be evaporated thermally, imide-ization can be advanced and the polyimide resin of this invention can also be obtained by the approach of carrying out the dehydration ring closure of the polyamide acid polymer thermally, heating dehydration can be carried out in the state of a solution, and solution-like polyimide resin can also be obtained. By the approach of carrying out the dehydration ring closure of the polyamide acid polymer chemically, the dehydrating agent and catalyst beyond a stoichiometry can be added to a solution, imide-ization can be advanced, evaporating an organic solvent, and heating and drying it, the polyimide resin of this invention can also be obtained, and a dehydrating agent and a catalyst can be added and imide-ized in the state of a solution, and a polyimide resin solution can also be obtained. It is desirable to perform evaporation of an organic solvent at the temperature of 150 degrees C or less within the limits of the time amount for about 5 to 90 minutes. Moreover, it is better to choose whenever [for imide-izing / stoving temperature] suitably within the limits of about 250 degrees C or less beyond ordinary temperature, and to use the approach of performing gradually for the heating approach. As a

dehydrating agent by the chemical approach, an aliphatic series acid anhydride and aromatic series acid anhydrides, such as an acetic anhydride, are raised, for example. Moreover, as a catalyst, heterocycle tertiary amine, such as aromatic series tertiary amine, such as aliphatic series tertiary amine, such as triethylamine, and dimethylaniline, a pyridine, and an isoquinoline, is raised.

[0038] Among these, according to the chemical approach, mechanical characteristics, such as elongation of the polyimide which whenever [above-mentioned stoving temperature] can be made into low temperature, and the time amount which imide-ization takes is also shortened, and is generated, or tensile strength, become good and are also desirable. Concomitant use with the thermal approach and the chemical approach can also be used.

[0039] Thus, the obtained polyimide resin can serve as an outstanding adhesives ingredient which has low absorptivity, and enables low absorptivity and low-temperature adhesion since glass transition temperature is low temperature comparatively. Since the resin constituent of this invention contains such outstanding polyimide resin, in after hardening, the outstanding low water absorption of 1.0% or less may be discovered especially 1.3% or less preferably 1.5% or less.

[0040] Since the resin constituent concerning this invention contains the epoxy resin further, the still better adhesive property is given to properties, such as outstanding thermal resistance which polyimide has, and low water absorption.

[0041] As an epoxy resin used for this invention, a bisphenol system epoxy resin, a halogenation bisphenol system epoxy resin, a phenol novolak system epoxy resin, a halogenation phenol novolak system epoxy resin, an alkylphenol novolak system epoxy resin, a polyphenol system epoxy resin, a polyglycol system epoxy resin, an annular aliphatic series epoxy resin, a cresol novolak system epoxy resin, a glycidyl amine system epoxy resin, an urethane modified epoxy resin, a rubber modified epoxy resin, an epoxy denaturation polysiloxane, etc. can use.-

[0042] the mixed rate of an epoxy resin -- the polyimide 100 weight section -- receiving -- 1 - 50 weight section -- that of 5 - 30 weight ***** is preferably desirable. When many [when too few bond strength is low, and / too], it is inferior to flexibility and thermal resistance.

[0043] In the resin constituent of this invention, the epoxy curing agent and accelerator which are used generally [an acid 2 anhydride system, an amine system, an imidazole system, etc.] if needed for [, such as absorptivity, thermal resistance, and an adhesive property,] improvement, and various coupling agents can be further used together. Moreover, thermosetting resin other than an epoxy resin, phenol resin, cyanate resin, etc. can be added further, and the resin constituent of this invention can also be obtained.

[0044] The resin constituent of this invention is obtained by carrying out stirring mixing of polyimide resin, an epoxy resin, an epoxy curing agent, and the other components at homogeneity. At this time, an epoxy compound, an epoxy curing agent, and other components are added as it is in a polyimide solution, and it can consider as a resin constituent solution. Or a low-boiling point solvent is added in a polyimide solution, an epoxy resin, an epoxy curing agent, etc. are added further, stirring mixing is carried out, and the resin constituent of this invention can be prepared. In addition, although the solvent used for the polymerization of a polyamide acid is melted well, after throw in a polyimide solution in the poor solvent which polyimide cannot dissolve easily, and it deposits polyimide resin, and removing and refining an unreacted monomer, drying and considering as solid polyimide resin, it can also consider as the resin constituent of this invention suitably. As a poor solvent, although an acetone, a methanol, ethanol, isopropanol, benzene, methyl cellosolve, a methyl ethyl ketone, etc. are mentioned as an example, it is not limited to this.

[0045] Moreover, although not especially limited in this case, it can dissolve in an organic solvent again with other epoxy resins etc., and the purification polyimide resin obtained by doing in this way can also be made into the condition of a filtration purification varnish. Especially the organic solvent used at this time is not limited, but can use any well-known organic solvent for this contractor. Since the polyimide resin of this invention originates in the presentation and dissolves in a low-boiling point solvent easily, a low-boiling point

organic solvent can be used for it as an organic solvent.

[0046] Here, as for a low-boiling point organic solvent, the boiling point says a solvent 200 degrees C or less, for example, dimethylformamide, dimethylacetamide, a tetrahydrofuran, etc. are illustrated.

[0047] Although the conventional polyimide system adhesives did not have an enough adhesive property to resin films, such as metals, such as copper foil, and polyimide, and mixing with an epoxy resin was more difficult than the poor solubility, the resin constituent concerning this invention also has the property that an adhesive property with metallic foils, such as copper foil, or a polyimide film is good, and the solubility over the organic solvent is good, and it excels in workability on the occasion of use. Especially the resin constituent of this invention fits the use as adhesives, and although there are approaches various by within the limits which this contractor can carry out, the concrete use mode is beforehand fabricated in the shape of a sheet, and can be used as sheet-like adhesives, for example. Moreover, it sinks into a glass fabric, a fiberglass mat, aromatic polyamide fiber cloth, an aromatic polyamide fiber mat, etc. as a varnish, semi-hardening of the resin is carried out, and the resin constituent of this invention can also be used as sheet-like adhesives of a fiber strengthening mold.

[0048] Furthermore, the resin constituent of this invention can also be used as it is as a varnish. To one side or both sides of a film, the varnish which dissolved the resin constituent of this invention is applied, and it specifically dries, and heating pressurization of metallic foils, such as copper foil and aluminum foil, and 42 alloy foil, another film, a printed circuit board, etc. may be carried out, and you may paste up. Especially the class of film in this case is not limited, for example, a polyimide film, a polyethylene film, etc. are mentioned. in order [moreover,] to carry out adhesion hardening as adhesion conditions in this case -- the need -- sufficient adhesion conditions -- it is -- ****ing -- concrete -- whenever [stoving temperature] -- 150 degrees C - 250 degrees C and pressure 0.1-10MPa -- heating time -- it is desirable to carry out heating pressurization on the conditions for about 5 - 20 minutes.

[0049] The resin constituent concerning this invention obtained as mentioned above has electronic equipment and the property that it may be used especially suitable for the tape for a flexible printed circuit board and TAB, a compound leadframe, the charge of a laminated wood, etc. That is, in case the water absorption after reaction hardening shows the outstanding low water absorption of 1 or 0% or less especially preferably 1 or 3% or less preferably, and is excellent in solder thermal resistance, and thermal resistance and an adhesive property are excellent in it and it specifically uses it as adhesives 1 or 5% or less, it can paste up at the temperature of about 250 degrees C or less.

[0050]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, these examples are not for explaining this invention and limiting. This contractor can perform various modification, correction, and an alteration, without deviating from the range of this invention.

[0051] (Example 1) 0.1338 mols (meta-mold: call it BAPP-M below .) of 3 and 3'-bis(amino phenoxyphenyl) propanes, alpha, and 0.01487 mols (APPS) of omega-bis(3-aminopropyl) poly dimethylsiloxane are taught to a glass flask with a capacity of 500ml at dimethylformamide (henceforth DMF) 280g, and the churning dissolution is carried out under nitrogen-gas-atmosphere mind. Furthermore, it added gradually, observing 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) PUROPANJIBENZOETO -3, 3', and 4 and 0.1487 mols (henceforth ESDA) of 4'-tetracarboxylic dianhydride at viscosity, carrying out the nitrogen purge of the ambient atmosphere in a flask cooling a solution by iced water. Viscosity is 1000poise(s). Addition of ESDA was stopped in the attained place and the polyamide acid polymer solution was obtained.

[0052] After adding DMF150g, beta-picoline 35g, and 60g of acetic anhydrides to this polyamide acid solution and agitating for 1 hour, it agitated for 1 hour and was made to imide-ize under 100 more degrees C. Then, this solution was hung down little by little into the methanol agitated at high speed. The mixer ground the yarn-like polyimide which deposited in the methanol after 30-minute desiccation at 100 degrees C, the methanol performed Soxhlet washing, it was made to dry at 100 degrees C for 2 hours, and polyimide powder

was obtained.

[0053] Thus, 5g and 2-ethyl-4-methylimidazole 0.015g were dissolved in the 83g tetrahydrofuran (henceforth THF), Epicoat 828 (oil-ized shell company make) which is the epoxy resin of 20g and the bisphenol A system about the obtained polyimide powder was mixed, and the varnish was obtained. The obtained varnish is cast on a glass plate, and it lengthens and removes from a glass plate after desiccation for 10 minutes at 100 degrees C, and it fixes to an iron frame, dries at 150 more degrees C for 20 minutes, and is the thickness of 25 micrometers. The sheet was obtained. They are a polyimide film (APIKARU 50AH, Kaneka Co., Ltd. make) and 25 micrometers about the obtained sheet. It put by copper foil, heating pressurization was carried out by the temperature of 200 degrees C, and pressure 3MPa for 20 minutes, and the copper-clad flexible laminate was obtained.

[0054] (Example 2) The varnish obtained in the example 1 is applied on a polyimide film (APIKARU 50AH, Kaneka Co., Ltd. make), and carries out stoving at 150 more degrees C by 100 degrees C for 20 minutes for 10 minutes, and it is the thickness of 25 micrometers. The adhesives layer was formed. An one side polyimide film with an adhesives layer, and obtained 25 micrometers Copper foil was heated for 20 minutes by the temperature of 200 degrees C, and pressure 3MPa, and the copper-clad flexible laminate was obtained.

[0055] (Example 3) TETRAD-C(Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make) 5g of 20g of polyimide powder obtained in the example 1 and a glycidyl amine mold epoxy resin was dissolved in 83g THF, and the varnish was obtained. The obtained varnish is cast on a glass plate, and it lengthens and removes from a glass plate after desiccation for 10 minutes at 100 degrees C, and it fixes to an iron frame, dries at 150 more degrees C for 20 minutes, and is the thickness of 25 micrometers. The sheet was obtained. They are a polyimide film (APIKARU 50AH, Kaneka Co., Ltd. make) and 25 micrometers about the obtained sheet. It put by copper foil, heating pressurization was carried out by the temperature of 200 degrees C, and pressure 3MPa for 20 minutes, and the copper-clad flexible laminate was obtained.

[0056] (Example 1 of a comparison) BAPP-M0.1487mol was taught to the glass flask with a capacity of 500ml at dimethylformamide (DMF) 280g, and the churning dissolution was carried out under nitrogen-gas-atmosphere mind. It agitated carrying out the nitrogen purge of the ambient atmosphere in a flask, and it added gradually, observing 0.1487 mols (henceforth BTDA) of benzophenone tetracarboxylic dianhydride at viscosity, cooling a solution by iced water furthermore. Viscosity is 1000poise(s). Addition of BTDA was stopped in the attained place and the polyamide acid polymer solution was obtained.

[0057] After adding DMF150g, beta-picoline 35g, and 60g of acetic anhydrides to this polyamide acid solution and agitating for 1 hour, it agitated for 1 hour and was made to imide-ize under 100 more degrees C. Then, this solution was hung down little by little into the methanol agitated at high speed. The mixer ground the yarn-like polyimide which deposited in the methanol after 30-minute desiccation at 100 degrees C, the methanol performed Soxhlet washing, it was made to dry at 100 degrees C for 2 hours, and polyimide powder was obtained.

[0058] Thus, the obtained polyimide powder was dissolved in 20g, 5g and 2-ethyl-4-methylimidazole 0.015g were dissolved for Epicoat 828 (oil-ized shell company make) in 83g THF, and the varnish was obtained. The obtained varnish is cast on a glass plate, and it lengthens and removes from a glass plate after desiccation for 10 minutes at 100 degrees C, and it fixes to an iron frame, dries at 150 more degrees C for 20 minutes, and is the thickness of 25 micrometers. The sheet was obtained. They are a polyimide film (APIKARU 50AH, Kaneka Co., Ltd. make) and 25 micrometers about the obtained sheet. It put by copper foil, heating pressurization was carried out by the temperature of 200 degrees C, and pressure 3MPa for 20 minutes, and the copper-clad flexible laminate was obtained.

[0059] (Example 2 of a comparison) 3 and 3'-bis(amino phenoxyphenyl) propane (henceforth BAPP-M) 0.1487mol is taught to a glass flask with a capacity of 500ml at dimethylformamide (DMF) 280g, and the churning dissolution is carried out under nitrogen-gas-atmosphere mind. It added gradually, observing 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) PUROPANJIBENZOETO -3, 3', and 4 and 0.1487 mols (henceforth ESDA) of 4'-

tetracarboxylic dianhydride at viscosity agitating carrying out the nitrogen purge of the ambient atmosphere in a flask, cooling a solution by iced water furthermore. Viscosity is 1000poise(s). Addition of ESDA was stopped in the attained place and the polyamide acid polymer solution was obtained.

[0060] After adding DMF150g, beta-picoline 35g, and 60g of acetic anhydrides to this polyamide acid solution and agitating for 1 hour, it agitated for 1 hour and was made to imide-ize under 100 more degrees C. Then, this solution was hung down little by little into the methanol agitated at high speed. The mixer ground the yarn-like polyimide which deposited in the methanol after 30-minute desiccation at 100 degrees C, the methanol performed Soxhlet washing, it was made to dry at 100 degrees C for 2 hours, and polyimide powder was obtained.

[0061] It was not able to be made to precipitate and dissolve, when 20g of polyimide powder obtained above was dissolved in THF83g and having been tried as like.

[0062] (Example 3 of a comparison) 20g of polyimide powder obtained in the example 1 was dissolved in 83g THF, and the varnish was obtained. The obtained varnish is cast on a glass plate, and it lengthens and removes from a glass plate after desiccation for 10 minutes at 100 degrees C, and it fixes to an iron frame, dries at 150 more degrees C for 20 minutes, and is the thickness of 25 micrometers. The sheet was obtained. They are a polyimide film (APIKARU 50AH, Kaneka Co., Ltd. make) and 25 micrometers about the obtained sheet. It put by copper foil, heating pressurization was carried out by the temperature of 200 degrees C, and pressure 3MPa for 20 minutes, and the copper-clad flexible laminate was obtained.

[0063] (Example 4 of a comparison) The plater bond M1276 (copolyamide, the Japanese Lil Sun Co., Inc. make) was dissolved in 10g, 1g was dissolved [Epicoat 828 (oil-ized shell company make)] for 20g and a diamino diphenyl ape phon in 83g DMF, and the varnish was obtained. The obtained varnish is cast on a glass plate, and it lengthens and removes from a glass plate after desiccation for 10 minutes at 100 degrees C, and it fixes to an iron frame, dries at 150 more degrees C for 20 minutes, and is the thickness of 25 micrometers. The sheet was obtained. They are a polyimide film (APIKARU 50AH, Kaneka Co., Ltd. make) and 25 micrometers about the obtained sheet. It put by copper foil, heating pressurization was carried out by the temperature of 200 degrees C, and pressure 3MPa for 20 minutes, and the copper-clad flexible laminate was obtained.

[0064] It lengthened and removed about the flexible copper clad laminate obtained in the above each example and example of a comparison, and reinforcement and solder thermal resistance were evaluated. Moreover, the water absorption of each adhesion sheet was also evaluated collectively. The result is shown in Table 1.

[0065]

[Table 1]

	THF溶解性	引き剥し強度(N/cm)		半田耐熱性	吸水率(%)
		20℃	150℃		
実施例1	○	1.0	0.7	○	0.5
実施例2	○	1.0	0.7	○	0.5
実施例3	○	1.2	0.8	○	0.6
比較例1	○	1.0	0.7	×	1.8
比較例2	×	—	—	—	—
比較例3	○	0.2	0.1	○	0.4
比較例4	○	1.2	0.1	×	2

[0066] In addition, it tears off and reinforcement is JISC. It was based on 6481. Moreover, bulging does not have the appearance evaluation when being immersed in 260-degree-C solder bath for 10 seconds, and solder thermal resistance made the good thing O.

[0067] Moreover, water absorption is ASTM. It computed by measurement based on D570. The constituent sheet which the sheet of a film-like constituent, for example, a constituent with a thickness [as used in the

field of an example 1] of 25 micrometers, was heated [sheet] for 3 hours, and stiffened it at 150 degrees C was obtained. It is weight although the sheet after such hardening was further dried for 30 minutes at 150 degrees C W1 It is weight, although the front face was wiped off after carrying out and dipping in distilled water for 24 hours W2 It carried out and computed by the following formula.

[0068]

Water absorption (%) $= (W2 - W1) / W1 \times 100$ [0069]

[Effect of the Invention] The resin constituent of this invention can be pasted up at the temperature of about 200 degrees C, when using it as adhesives. That is, unlike the conventional heat-resistant adhesives, adhesion does not take an elevated temperature, but high adhesive strength is shown also to a polyimide film, and high adhesive strength is held to an elevated temperature. Moreover, in order to dissolve in the solvent of a low-boiling point, it excels in the handling nature as adhesives. For example, since a solvent can be removed at low temperature in case the resin constituent of this invention is processed into a sheet-like object, the reaction of the epoxy resin which may happen at the time of an elevated temperature is suppressed, and an adhesive fall can be prevented. Since it is furthermore low water absorption, it has the solder thermal resistance which does not produce bulging at the time of being immersed in a solder bath etc.

[Translation done.]